Beiträge zur Kenntnis

der

Umlagerung stereoisomerer Oxime.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt

von

Emil Donath

aus Hagen i/W.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 1896.

Erlangen.

K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1896.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Beckmann.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines verstorbenen Vaters

gewidmet.

Nach der Theorie von Hantzsch und Werner werden die Ketoxime von der allgemeinen Formel:

$$\text{R subst.}\!>\!\overset{\text{R}}{\text{C}} = \text{NOH}$$

worin R ein nicht substituiertes, R. subst. ein substituiertes Radikal bedeutet, eingeteilt in α (meist stabile) oder anti-Ketoxime, deren Konfiguration folgende stereochemische Formel veranschaulicht

$$\begin{array}{l} \text{R—C—R subst.} \\ \quad\quad\| \\ \text{OH—N} \end{array}$$

und in β (zumeist labile) oder syn-Ketoxime, auf welche folgende stereochemische Formel anwendbar ist:

$$\begin{array}{l} \text{R—C—R subst.} \\ \quad\quad\| \\ \text{N—OH} \end{array}$$

Durch die Beckmannsche Umlagerung werden die Ketoxime in die entsprechenden Säureamide verwandelt, je nach der Lagerung des Hydroxyls; jedoch liefert meistens nur die stabile Form glatt das betreffende Säureamid, während bei den labilen sehr häufig ein Gemisch beider Anilide entsteht. Mittels dieser Operation lässt sich die Lage des Hydroxyls den beiden Radikalen gegenüber feststellen.

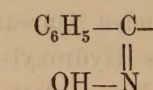
Ferner ist das α-Ketoxim nicht stets das stabile, vielmehr zeigt das α-Ketoxim des hier bearbeiteten p-Methoxybenzophenons die labile Form, während das β-Oxim die stabile Modifikation besitzt.

E. Beckmann und Lauterwein und E. Beckmann und Bolza haben nun nachgewiesen, dass sich

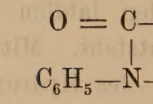
bei einigen Oximen die stabile Form in die labile, resp. in das der labilen Modifikation entsprechende Anilid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Derivate der stabilen Oxime überführen lässt; jedoch verläuft diese Umlagerung nicht bei allen glatt, bei einigen Oximen tritt bei der Umlagerung ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Formen ein.

In der vorliegenden Abhandlung wurde nun mittels der verschiedensten Agentien die Umlagerung des stabilen Oxims in das labile und umgekehrt versucht. Mittels einiger dieser Agentien wurden an Stelle der erwarteten Oxime Umlagerungen in die betreffenden Anilide, resp. ein Gemisch von beiden erhalten. Bei andern Oximen traten Reste der Agentien in das Oxim ein, so bei Schwefelsäure, welche mit den Oximen des p-Methoxybenzophenons Sulfonsäuren bildeten. Die Umlagerung der Oxime in die Anilide verläuft nach nachstehender Formel (als Beispiel figurieren die bearbeiteten p-Brombenzophenonoxime):

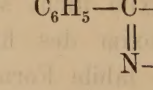
I. stabiles Ketoxim



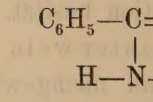
= Anilid:



II. labiles Ketoxim



= Anilid:



Bei den Umlagerungen der Oxime kommen somit stereochemische wie strukturelle Veränderungen in Betracht, und zwar ist manchmal dasselbe Agens im Stande, die einen wie die andern hervorzurufen.

A. Die isomeren Oxime des p-Brombenzophenons.

I. Darstellung des p-Brombenzophenons.

Die Bereitung des p-Brombenzophenons wurde auf verschiedene Weise versucht.

1. Zunächst wurde Brombenzol mit Benzoylchlorid, in molekularem Verhältnis gemischt, zu einer dem Chlorid entsprechenden Menge Aluminiumchlorid und einer doppelten Menge Schwefelkohlenstoff nach und nach zugesetzt. Dieses Gemisch wurde nach Verlauf von 24 Stunden einige Zeit auf dem Wasserbade bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung erwärmt; sodann nach Zusatz von viel Wasser und Salzsäure mit Wasserdampf abdestilliert, bis aller Schwefelkohlenstoff übergegangen war. Das im Kolben zurückgebliebene Keton betrug sehr wenig, ausserdem war es nicht rein zu erhalten. Deshalb wurde diese Darstellungsmethode fallen gelassen. Kollaritz und Merz[1]) haben allerdings, wenn auch in geringer Menge, das Keton dargestellt durch längeres Erhitzen von Brombenzol und Benzoësäure unter Zusatz von Phosphorpentoxyd im geschlossenen Rohre auf 180°. Dieses Verfahren wurde ebenfalls versucht, ergab aber nur sehr geringe Resultate.

2) Aus p-Brombenzoylchlorid und Benzol. Zu diesem Zwecke musste zunächst p-Brombenzoesäure

1) Berl. B. VII.

dargestellt werden, was nach zwei Verfahren versucht wurde.

Jackson und Rolffs[1]) haben die p-Brombenzoesäure auf folgende Weise erhalten: Toluol wurde durch Eintragen von Brom in Bromtoluol verwandelt; hierdurch entsteht ein Gemisch von o- und p-Bromtoluol. Dies mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in der Siedehitze längere Zeit behandelt, liefert p-Brombenzoesäure, während die o-Verbindung durch diese Oxydation völlig verbrannt wird. Die Oxydation wird am besten im Ölbade vorgenommen, da die gebildete p-Brombenzoesäure sich am Boden des Kolbens festsetzt und dadurch ein Springen des letzteren beim Erhitzen auf dem Sandbade veranlasst. Nach Verlauf von 12—14 Stunden war sämtliches p-Bromtoluol in die betreffende Säure übergeführt und wurde sodann durch Wasserdampf von der noch vorhandenen o-Verbindung befreit. Die erhaltene Säure von schwarzbrauner Farbe wurde in das Natronsalz übergeführt und aus diesem durch Übersättigen mit Salzsäure rein isoliert. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol besass die rein weisse Säure den verlangten Schmelzpunkt 251°.

Sodann wurde ein Verfahren analog der Darstellung der p-Chlorbenzoesäure nach Gattermann[2]) angewandt.

p-Toluidin wird durch Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung diazotiert und die Diazoverbindung durch Bromkalium und Kupferpulver in p-Bromtoluol umgewandelt. Dieses p-Bromtoluol wird durch Erhitzen mit der dreifachen Menge Kaliumpermanganat in p-Brombenzoesäure verwandelt. Diese Oxydation verläuft sehr

1) American Journal vol. IX S. 84.
2) Berl. Ber. 1890.

gut mittels Einleitung von Wasserdampf, wodurch ein Zerspringen des Kolbens durch Ansetzen des gebildeten Mangansuperoxyds am Boden des Kolbens beim Erhitzen auf dem Sandbade vermieden wird. Die als Kaliumsalz erhaltene p-Brombenzoesäure wird durch Salzsäure isoliert und ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Beide Methoden liefern annähernd dieselbe Ausbeute (auf p-Bromtoluol berechnet).

Bereitung des p-Brombenzoylchlorids.

Die gewonnene p-Brombenzoesäure[1]) wurde mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht und, bis die Salzsäurentwicklung vorüber war, erwärmt. Sodann wurde im Vakuum das gebildete Phosphoroxychlorid, was bei circa 60° überging, abdestilliert, und sodann das p-Brombenzoylchlorid, das im Vakuum bei 142° siedet, erhalten.

Das erhaltene Chlorid wurde mit der molekularen Menge Benzol gemischt und zu einer dem Chlorid entsprechenden Menge Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Es wurde dann weiter so verfahren, wie bei dem ersten Versuche mit Brombenzol und Benzoylchlorid angegeben. Das erhaltene p-Brombenzophenon besass eine braune Farbe. Zur Reinigung wurde es in kochendem Alkohol gelöst und rasch auf einem Saugfilter abfiltriert, wobei eine schwierige braune Masse auf dem Filter zurückblieb, während eine fast farblose Lösung durchging, aus der dann nach einigem Stehen das Keton in schönen weissen Plättchen mit dem Schmelzpunkt 81° auskrystallisierte.

Das p-Brombenzophenon hat die Formel:

$$C_6H_4BrCOC_6H_5.$$

1) American Journal vol. IX S. 86.

II. Darstellung der isomeren Oxime des p-Brom-benzophenons[1]).

Das p-Brompenzophenon wurde in 90°/₀ Alkohol gelöst und zu der kalten Lösung wurden auf 1 Molekül Keton 3 Moleküle salzsaures Hydroxylamin und 9 Moleküle Kalihydrat, beide in konzentrierter wässriger Lösung zugesetzt. Nach dreistündigem Stehen bei 15° wurde von dem ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und die alkoholische Lösung nach dem Verdünnen mit gleichviel Wasser mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert; hierbei schied sich ein Oxim aus, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 165°—166° schmolz. Die abfiltrierte salzsaure Lösung schied nach längerem Stehen (3 Tage) wiederum ein Oxim aus, das nach wiederholter Reinigung mittels verdünntem Alkohol bei 107° begann zusammen zu sintern, und zwischen 110° und 111° vollständig schmolz.

Diesen beiden Oximen kommt die Strukturformel

$$\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_4H_6 \end{matrix} > C{=}NOH$$

zu.

Die stereochemische Formel des stabilen oder α-Oxims ist

$$= \begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4Br \\ \| \\ HO-N. \end{array}$$

Die des β- oder labilen Oxims

$$= \begin{array}{c} C_6H_5-C-C_6H_4Br \\ \| \\ \quad\quad N-OH. \end{array}$$

Durch Kochen mit Alkohol wird das niederschmelzende Oxim grösstenteils in das hochschmelzende um-

1) Annalen der Chemie 264. S. 154.

gelagert, es ist dies also die labile Form, während das hochschmelzende die stabile Modifikation vorstellt und durch die erwähnte Operation seinen Schmelzpunkt nicht verändert. Beide Oxime sind ziemlich schwer in Kalilauge löslich. In wenig Alkohol gelöst bleiben beide nach Zusatz von konzentrierter Kalilauge völlig klar.

Verhalten des α-Oxims (Schmelzpunkt 165—166°) gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Das stabile Oxim wurde mit konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit (2 Stunden) auf dem Wasserbade erwärmt. Die braune Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich in feinen glänzenden Plättchen ein Körper ausschied. Derselbe, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 203° und erwies sich mit dem Anilid der p-Brombenzoesäure, dessen Schmelzpunkt bei 210° liegt, identisch.

Das Anilid besitzt die Formel

$$C_6H_4Br—C(=O)—H—NC_6H_5$$

oder

$$C_6H_4Br—C(—OH)=NC_6H_5.$$

Bei dem weiteren Behandeln mit konz. Schwefelsäure und folgendem Zusatz von Wasser wurde das Anilid in Anilin und p-Brombenzoësäure gespalten. Letztere wurde durch ihren Schmelzpunkt, der bei 250° statt 251° lag, sowie durch die völlige Löslichkeit in Natriumkarbonat, aus welcher Lösung sie sich durch Übersättigen mit verdünnter Salzsäure wieder ausschied, konstatiert.

Behandeln des α-Oxims mit Jod.

1. Das α-Oxim wurde in ätherischer Lösung mit soviel Jod, dass die Lösung rosenrot gefärbt war, versetzt und 24 Stunden bei 15° sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Jod mittelst Natriumthiosulfat entfernt, worauf nach dem Verdunsten des Äthers das hochschmelzende Oxim wieder erhalten wurde.

2. Das α-Oxim wurde mit derselben Menge Jod, wie oben, in Benzol gelöst zwei Stunden lang auf dem Wasserbade behandelt. Nach dem Entfernen des Jodes mittels Natriumthiosulfat und Verdunsten des Benzols blieb ein gelblicher Körper zurück, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 174°—175° schmolz und das Aussehen eines Anilides (das Krystallisieren in seinen glänzenden Plättchen führte zu dieser Annahme) hatte. Mit Salzsäure während 2 Stunden im Schiessofen auf 150° erhitzt, wurde der Körper in p-Brombenzoësäure und Anilin gespalten. Etwas Benzoësäure wurde durch Sublimation bei 100° erhalten. Es hatte hier also eine Umlagerung des α-Oxims in das Anilid der Brombenzoësäure neben wenig Benzoylbromanilid mittels Jod stattgefunden.

Behandeln des α-Oxims mit Salzsäure.

1. Das α-Oxim wurde in Benzollösung längere Zeit mit gasförmiger Salzsäure behandelt und zwar zunächst in der Kälte. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde das Chlorhydrat des α-Oxims erhalten, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 147°—148° schmolz und mit Natriumkarbonat geschüttelt, wieder das reine hochschmelzende Oxim lieferte.

2. Sodann wurde Salzsäuregas in die siedende Benzollösung des α-Oxims eingeleitet. Dieses lieferte ein Chlor-

hydrat vom Schmelzpunkt 138°—139°. Mit Natriumkarbonat geschüttelt, wurde ein Oxim, das sich durch seine klare Löslichkeit in Kalilauge als solches zu erkennen gab, vom Schmelzpunkt 142° erhalten. Durch fraktionierte Krystallisation wurde sowohl hoch- wie niederschmelzendes Oxim erhalten. Durch die Salzsäure war in der Kälte ein Chlorhydrat des reinen α-Oxims entstanden, während in der Wärme die Chlorhydrate beider isomeren Oxime sich bildeten.

Darstellung des Benzoylesters des α-Oxims.

Das α-Oxim wurde in Äther gelöst, Kalilauge zugesetzt und mit der molekularen Menge Benzoychlorid geschüttelt unter öfterem Kühlen. Nach Verlauf einer halben Stunde schied sich der Benzoylester aus dem Äther, in welchem er schwerer löslich ist als das Oxim, aus. Aus Ätherpetroläther krystallisierte der Ester in kleinen irosierenden Plättchen, die bei 129°—130° schmolzen. Aus verdünntem Alkohol schiesst die Verbindung in feinen Nadeln aus. Die Stickstoffbestimmung ergab aus 0,2235 Substanz bei einem Barometerstand von 730 mm bei 12° C. 7,2 mit Wasserdampf gesättigtes Stickstoffgas = 3,59%. Berechnet sind 3,68% N vorhanden.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode ergab folgende Werte:

			Molekulargewicht	
Benzol.	Subst.	Erniedr.	gef.	berechn.
15 gr	0,1822	0,167°	369	380
15 gr	0,3394	0,302°	375	—
15 gr	0,5089	0,446°	367	—.

Die Formel des Benzoylesters des α-Oxims lautet:

$$\begin{array}{l} C_6H_4Br-C_6H_5 \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\quad\;\; NOCOC_6H_5. \end{array}$$

Behandlung des α-Benzoylesters mit Salzsäure.

In die Lösung des α-Benzoylesters in Benzol wurde bei 15° trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb ein Körper zurück, der bei 96°—97° schmolz und in Kalilauge unlöslich war. In warmem Alkohol gelöst und nach Zusatz von Kalilauge blieb die Lösung klar, gleichzeitig trat ein Geruch nach Benzoesäureäthylester auf. Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung fiel ein gelblicher Körper aus vom Schmelzpunkt 139°—140°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurde dann eine weisse Substanz erhalten, die bei 140°—141° schmolz und sich als ein Gemisch der beiden stereoisomeren Oxime zu erkennen gab. Es hatte also durch Einwirkung der Salzsäure eine teilweise Umlagerung des Benzoylesters des α-Oxims in den des niederschmelzende (β)-Oxims stattgefunden, woraus durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Kalilauge ein Gemisch der beiden Oxime erhalten wurde. Das Gemisch wurde in wenig niederschmelzendes und viel hochschmelzendes Oxim zerlegt.

Verhalten des α-Benzoylesters gegen Natriumäthylat.

Der Ester wurde in Alkohol gelöst und mit Natriumäthylat zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Kohlensäure fiel das ursprüngliche hochschmelzende Oxim wieder aus.

Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

1. Der Ester wurde mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr im Wasserbade (100°) zwei Stunden lang behandelt. Nach Verlauf dieser Zeit fiel auf Zusatz von viel Wasser ein weisser Körper aus, der mit

Kalilauge nach vorherigem Lösen in wenig Alkohol völlig klar blieb und bei 108° glatt schmolz. Diese Substanz war sowohl mit dem niederschmelzenden (labilen) Oxim identisch, als auch gab sie, mit Benzoylchlorid in ätherisch-alkalischer Lösung behandelt, eine Verbindung, die bei 113°—114° schmolz und dieselbe war, die durch Behandeln des niederschmelzenden Oxims mit Benzoylchlorid später dargestellt wurde.

Es hatte also durch alkoholisches Ammoniak in der Wärme eine Umlagerung des α-Oxims in das β-Oxim stattgefunden. Zur Ergründung der Ursachen, die diese Umlagerung veranlassen, ob durch die Wärme oder durch das alkoholische Ammoniak oder durch die gleichzeitige Wirkung beider, wurden folgende Versuche ungestellt:

Der Benzoylester wurde der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak während 17 Tage bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit fiel nach dem Verdünnen mit Wasser ein weisser Körper aus, der zwischen 145°—150° schmolz. Auf Zusatz von Kalilauge zu der konzentrierten alkoholischen Lösung des erhaltenen Körpers trat eine Trübung ein. Nach Absetzen des Niederschlages wurde die klare alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, worauf sich ein Oxim ausschied, das bei 165°—166° schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol; der in Kalilauge unlösliche Teil war mit dem α-Benzoylester identisch. Es hatte hier durch das alkoholische Ammoniak in der Kälte keine Umlagerung in die niederschmelzende Modifikation stattgefunden, sondern nur eine unvollkommene Verseifung.

Um festzustellen, ob vielleicht schon nach kurzer Zeit eine Umlagerung in die labile Form stattgefunden, und die letztere durch längeres Stehenlassen mit alko-

holischem Ammoniak wieder in die stabile Form zurückverwandelt worden wäre, wurde der Ester der Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks während zwei Tage bei Zimmertemperatur überlassen. Hierbei wurde ebenfalls nur eine unvollständige Verseifung des Esters in das hochschmelzende Oxim konstatiert, indem ein Produkt erhalten wurde, das bei 142° schmolz und aus welchem auf die oben erwähnte Weise sowohl das hochschmelzende Oxim als auch dessen Benzoylester isoliert wurde.

Eine Behandlung des Esters mit alkoholischem Ammoniak während zwei Tage bei einer Temperatur von unter 0° ergab dieselben Resultate, wie bei den obigen Versuchen.

Verhalten des α-Oxims gegen alkoholischen Ammoniak.

Ferner wurde unter ganz gleichen Bedingungen sowohl das α-Oxim als auch der α-Benzoylester während zwei Stunden im siedenden Wasserbad mit alkoholischem Ammoniak behandelt. Die Umwandlung des α-Benzoylesters in das β-(labile) Oxim trat glatt ein.

Dagegen entstand aus dem reinen α-Oxim ein Körper, der bei 145° schmolz und mit Kalilauge keine klare Lösung gab. Das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt, schied eine weisse, flockige Substanz aus, die bei 165° —166° schmolz und mit dem reinen α-Oxim des p-Brombenzophenons identisch war. Der sehr geringe Filterrückstand bestand aus Keton, das durch seinen Schmelzpunkt zuerst für sich und sodann mit reinem Keton gemischt nachweisbar war.

Durch alkoholisches Ammoniak hatte also eine teilweise Aufspaltung des α-Oxims in Keton und Hydroxyl-

amin stattgefunden, während das übrige Oxim keine Veränderung erfahren hatte.

Verhalten des α-Oxims gegen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

Skraup[1]) hatte durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff auf Maleinsäure dieselbe in ihre isomere Modifikation, die Fumarsäure, umlagern können. Es wurde nun versucht, eine ähnliche Umlagerung mittels obiger Agentien beider Oximen resp. deren Estern herbeizuführen.

In die wässerig-alkoholische Lösung des stabilen (α-)Oxims wurde während 20 Minuten Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Verdunsten wurde der Rückstand mit Äther extrahiert, und die ätherische Lösung nochmals abgedunstet, um den beigemengten Schwefel zu entfernen. Der Rückstand mit kaltem Alkohol extrahiert und die alkalische Lösung mit Wasser versetzt, ergab ein bei 142° schmelzendes Produkt, das in viel hochschmelzendes und wenig niederschmelzendes Oxim zerlegt werden konnte.

Verhalten des α-Benzoylesters gegen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

Die in Benzollösung während 20 Minuten bei guter Kühlung durchgeführte Behandlung des α-Benzoylesters mit obigen Agentien lieferte nach Entfernung des beigemengten Schwefels wieder den unveränderten Ester.

Verhalten des β-Oxims gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Das β-Oxim wurde vier Stunden lang auf dem Wasserbade mit konzentrierte Schwefelsäure erhitzt. Nach dem

1) Wiener akademische Sitzungsberichte 1891. b.

Erkalten und Verdünnen mit Wasser fiel ein bei 179—180° schmelzender Körper aus, der nur durch Umkrystallisieren aus Alkohol in zwei Körper zerlegt werden konnte. Die erste Krystallisation schmolz bei 202°, was dem Schmelzpunkt des Bromanilids der Benzoësäure entsprach. Die zweite Krystallisation bestand, nach dem Schmelzpunkt zu schliessen, aus einem Gemisch der beiden Anilide. Das Gemisch wurde sodann mit Salzsäure im Schiessofen auf 150° erhitzt. Das erhaltene Spaltungsprodukt wurde mit Äther extrahiert und der Auszug nach dem Verdunsten des Äthers zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbade der Sublimation unterworfen. Es sublimierte hierbei viel Benzoësäure, die durch den Schmelzpunkt (bei 118° statt 121°) und durch ihre Löslichkeit in Natriumkarbonat erkannt wurde. Bei Anwendung einer höheren Temperatur (etwas über 160°) wurde noch ein Sublimat erhalten, das aus p-Brombenzoësäure bestand (Schmelzpunkt 251°).

Der salzsaure Teil des Spaltungsproduktes wurde mit Kalilauge versetzt und dann mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, aus der sich bald ein fester Körper abschied, der nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol sich durch seinen Schmelzpunkt 63° als Bromanilid erwies. Die wenige ölige Flüssigkeit bestand aus Anilin, wie durch die Chlorkalk- und Fichtenspahnreaktion nachgewiesen wurde. Beim Behandeln des β-Oxyms mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht also ein Gemisch von viel Benzoylbromanilid und wenig Brombenzoylanilid.

Die Formel des Bromanilids der Benzoesäure ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C = O \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad HN—C_6H_4Br \end{array}$$

oder

$$C_6H_5—C(=N\,C_6H_4\,Br)—OH$$

Behandeln des β-Oxims mit Salzsäure.

a) In der Kälte:

Die Lösung des β-Oxims in Benzol wurde mit Salzsäure übersättigt und der nach dem Verdunsten des Benzols verbleibende Rückstand durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Das erhaltene Chlorhydrat hatte den Schmelzpunkt 141° und wurde mittels Natriumäthylat wieder in das ursprüngliche labile Oxim zurückverwandelt.

b) In der Wärme:

Obiges Verfahren bei 80° C. durchgeführt, lieferte ein Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 125°—126°, das durch Natriumäthylat in ein Gemisch von viel hoch- und wenig niederschmelzendem Oxim übergeführt wurde.

Behandeln des β-Oxims mit Jod.

a) In der Kälte:

Das β-Oxim wurde in Äther gelöst, während 24 Stunden der Einwirkung einer Menge Jod, die die Lösung rosarot färbte, überlassen. Nach Entfernen des Jodes und Verdunsten des Äthers blieb ein Körper zurück, der bei 140—143° schmolz und durch fraktionierte Krystallisation in die beiden isomeren Oxime zerlegt werden konnte, und zwar in viel hochschmelzendes neben wenig niederschmelzendem Oxim.

b) In der Wärme:

Das β-Oxim in Benzol gelöst wurde mit einer bis zur dunklen Rotfärbung hinreichenden Menge Jod zwei

Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Beseitigung des Jodes und Verdamfen des Benzols blieb eine schmierige rote Masse, aus welcher beim Behandeln mit Äther und Petroläther ein Körper isoliert wurde, der sich mit dem mittels Schwefelsäure aus dem β-Oxim gewonnenen Gemisch identisch erwies und zwischen 175° — 176° schmolz. Mit Salzsäure gespalten lieferte der Körper die gleichen Produkte wie das mit Schwefelsäure behandelte β-Oxim. Sodann wurde auf dieselbe Weise wie oben das β-Oxim mit so wenig Jod, dass die Lösung rosenrot gefärbt war, behandelt. Es wurde dabei ein Körper erhalten, der bei 149° schmolz und in beide isomere Oxime zerlegt werden konnte. Dass hierbei keine Anilidbildung stattgefunden, bewies die klare Löslichkeit des erhaltenen Gemisches in Kalilauge. Es ist also hierbei die Verwendung von viel oder wenig Jod beeinflussend auf die Bildung der Anilide oder auf die teilweise Umlagerung des labilen Oxims in die stabile Form.

Benzoylester des β- (labilen) Oxims.

Darstellung:

Der Ester wurde analog dem α-Benzoylester dargestellt. Aus einer Mischung von Äther-Petroläther krystallisierte er ebenfalls in irisierenden Plättchen mit dem Schmelzpunkt 113°—114°.

Die Analyse ergab 5,3 ccm Stickstoffgas bei 13° C. und 728 mm Barometerdruck, was 3,71 % Stickstoff auf 0,16175 angewandte Substanz entspricht. Berechnet enthält der Körper 3,68 % N.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode:

Benzol	Subst.	Erniedr.	Molekulargewicht gef.	berechn.
15,0	0,1075	0,095	376	381
15,0	0,20175	0,185	363	—
15,0	0,3343	0,304	366	—.

Behandeln des β-Benzoylesters mit Salzsäure.

Diese Behandlung wurde wie beim α-Benzoylester in der Kälte in Benzollösung vorgenommen. Nach Verdunsten des Benzols wurde der Rückstand noch einige Mal aus reinem Äther umkrystallisiert, und besass der neugewonnene Körper den Schmelzpunkt 96—97°.

In Kalilauge war derselbe unlöslich. Es war also noch der Benzolester als solcher vorhanden. Nach zweistündigem Stehen mit Natriumäthylat fiel nach dem Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Kohlensäure ein Körper aus, der bei 139°—140° schmolz, sich in Kalilauge klar löste und durch fraktionierte Krystallisation in gleich viel hoch- und niederschmelzendes Oxim zerlegt werden konnte. Der β-Benzoylester wird wie der α-Ester durch gasförmige Salzsäure teilweise in seinen isomeren Ester verwandelt.

Verhalten des β-Benzoylesters gegen Natriumäthylat.

Natriumäthylat führte nach zweistündigem Stehen mit dem β-Benzoylester, bei gewöhnlicher Temperatur, denselben wieder in das β- (labile) Oxim zurück.

Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

1. Bei 100°:

Der Ester mit alkoholischem Ammoniak im Rohre eingeschlossen, wurde zwei Stunden lang im Wasserbade

auf 100° erhitzt. Nach dem Ausfällen mit Wasser resultierte ein Produkt, das bei 145° schmolz und in Kalilauge klar löslich war. Aus der alkalischen Lösung fiel es nach Übersättigung mit Kohlensäure wieder aus. Durch fraktionierte Krystallisation (durch langsames Zusetzen von wenig Wasser zur alkoholischen Lösung) wurde zunächst ein Körper erhalten, der bei 160° schmolz und sich als hochschmelzendes Oxim erwies. Die nächstfolgende Fraktion schmolz bei 103°—104° und war nicht ganz reines β-Oxim. Es war also ein Gemisch der beiden Oxime durch die Behandlung mit alkoholischem Ammoniak entstanden und zwar viel hochschmelzendes neben wenig niederschmelzendem. Dieser Versuch wurde behufs Klarstellung und Kontrollierung des obigen Resultates noch zweimal wiederholt und obige Annahme dadurch als richtig befunden.

2. Bei gewöhnlicher Temperatur (15°):

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur während zwei Tage wurde der β-Benzoylester nur unvollständig zu seinem zugehörigen Oxim verseift.

Behandeln des β-Oxims mit alkoholischem Ammoniak bei 100°.

Diese Behandlung des β-Oxims wurde unter genau denselben Bedingungen vorgenommen wie bei dem gleichen Verfahren mit dem Benzoylester. Nach Versetzen der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung mit Wasser schied sich ein Produkt aus, das bei 142° schmolz und in hoch- und niederschmelzendes Oxim zerlegt werden konnte.

Es hatte bei dem β-Oxim keine Ketonspaltung stattgefunden, wie bei dem α-Oxim, wie seine klare Löslichkeit in Kalilauge bewies.

Verhalten des β-Oxims gegen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

Es wurde hierbei unter genau den gleichen Bedingungen verfahren, wie bei dem stabilem Oxim. Das erhaltene Produkt schmolz bei 101° und konnte daraus nur sehr wenig hochschmelzendes Oxim isoliert werden.

Verhalten des α-Oxims gegen Benzolsulfochlorid.

Das bei 165° — 166° schmelzende Oxim wurde in Äther gelöst, sodann Kalilauge zugefügt und mit einer molekularen Menge Benzolsulfochlorid etwa eine halbe Stunde lang unter öfterem Kühlen geschüttelt, bis der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwunden war.

Es schied sich schon während des Schüttelns ein Körper in kleinen Kügelchen aus. Nach dem Verdunsten des Äthers, Abfiltrieren der Kalilauge und wiederholtem Waschen mit Wasser wurde der Filterrückstand aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt 210° konstant blieb. Schwefel konnte mittels Nitroprussidnatrium nicht nachgewiesen werden. Der Körper krystallisierte in schönen glänzenden Plättchen. Zur weiteren Untersuchung wurde der Körper mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° zwei Stunden lang erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sich beim Erkalten im Rohr feine Nadeln ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 250° schmolzen und mit p-Brombenzoësäure identisch waren. In Sodalösung waren diese Nadeln leicht löslich und schieden sich nach Übersättigen mit Salzsäure wieder aus. Aus der salzsauren Lösung des Spaltungsproduktes wurde durch Kalilauge Anilin isoliert und als solches sowohl durch Chlorkalk, durch welchen eine violette Färbung eintritt, als auch durch Eintauchen eines Fichtenspahns in seine salzsaure

Lösung, durch welche der Spahn gelb gefärbt wird, erkannt.

Nach diesen Resultaten lag also ein Anilid vor. Es wird also beim Behandeln des α-Oxims mit Benzolsulfochlorid kein Sulfon erhalten, sondern es tritt eine Umlagerung des α-Oxims in das Anilid der p-Brombenzoësäure ein, wie solches schon durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das α-Oxim in der Wärme entstanden war.

Dasselbe Anilid entsteht aus dem α-Oxim mittels der Beckmannschen Umlagerung.

Das p-Brombenzoylanilid besitzt die Formel:

$$C_6H_4Br-\underset{\displaystyle NHC_6H_5}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}.$$

Verhalten des β-Oxims gegen Benzolsulfochlorid.

Die Behandlung des niederschmelzenden Oxims mit Benzolsulfochlorid wurde in analoger Weise ausgeführt wie bei den hochschmelzenden. Nur schied sich hierbei beim Schütteln kein fester Körper aus. Der Äther wurde von der Kalilauge getrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen verdunstet. Es blieb ein leichter, voluminöser Rückstand, der aus Äther-Petroläther in feinen weissen Nadeln krystallisierte. Durch Nitroprussidnatrium wurde Schwefel in dieser Verbindung konstatiert. Es lag also ein Sulfon des β-Oxims vor. Das Sulfon schmilzt bei 79—80°. Jedoch tritt bald eine langsame Zersetzung des Körpers ein unter Rotfärbung.

Die quantitative Analyse ergab auf 0,1610 Substanz nach der Methode von Carius 0,0925 Baryumsulfat, was einem Gehalt von 7,89 % Schwefel entspricht. Be-

rechnet stellt sich der Schwefelgehalt des Sulfons auf 7,70 %. Das Plus von 0,19 % ist auf die Filterasche zurückzuführen.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode:

Benzol	Subst.	Erniedr.	Molekulargewicht gef.	Molekulargewicht ber.
15	0,0815	0,07	393	416
15	0,1945	0,17	388	—
15	0,23325	0,19	409	—.

Dem Sulfon des β-Oxims kommt somit folgende Formel zu:

$$\begin{array}{c} C_6H_4Br{-}C{-}C_6H_5 \\ \| \\ SO_2C_6H_5ON. \end{array}$$

Verhalten des Sulfons (Schmelzpunkt 79—80°) gegen Natriumäthylat.

Mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung bei 15° während zwei Stunden behandelt, wurde das Sulfon wieder in das niedeɹschmelzende Oxim zurückgeführt.

Verhalten des Sulfons gegen alkoholisches Ammoniak.

Mit alkoholischem Ammoniak bei 100° analog wie die Benzoylester behandelt, lieferte das Sulfon ein Gemisch von beiden isomeren Oximen vom Schmelzpunkt 95°, das sich in viel labiles (β-) und wenig stabiles (α-) Oxim spalten liess.

Behandeln des Sulfons mit Natriumkarbonat.

Die Sulfonverbindung wurde mit wässeriger Natriumkarbonatlösung gekocht. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des ungelöst bleibenden Rückstandes, schmolz der letztere bei 165° zu einer braunen Flüssigkeit.

Schwefel konnte in dem neuen Körper nicht mehr nachgewiesen werden, auch war der Körper nicht in Kalilauge löslich.

Da anscheinend ein Gemisch von Aniliden vorlag, so wurde der Körper mit Salzsäure drei Stunden lang im Schiessofen auf 150° erhitzt, sodann der Inhalt der Röhre, in welcher sich feine weisse Nadeln ausgeschieden hatten, mit Äther extrahiert und von der salzsauren Lösung getrennt. Nach dem Verdunsten des Äthers resultierte ein Körper, der sich leicht in Sodalösung auflöste, mit überschüssige Salzsäure aber wieder ausfiel. Durch Sublimation auf dem Wasserbade zwischen zwei Uhrgläsern wurde zunächst Benzoësäure daraus isoliert, erkennbar durch Zusammenschmelzen mit reiner Säure. Bei höherem Erhitzen auf der Asbestplatte sublimierte weiterhin p-Brombenzoësäure.

Die vom Äther getrennte salzsaure Lösung wurde nun langsam abgedunstet. Der Rückstand, alkalisch gemacht, wurde darauf ebenfalls mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine ölige Flüssigkeit, die Anilin und Bromanilin enthielt. Beide Verbindungen wurden schon mit ihren Reaktionen bei der Einwirkung von Schwefalsäure auf das β-Oxim erwähnt.

Die Sulfonverbindung des labilen Oxims wird durch Kochen mit Natriumkarbonatlösung in ein Gemisch der zwei Anilide übergeführt. Das eine ist das p-Brombenzoylanilid, das andere das Benzoylbromanilid, welch letzteres dem labilen (β-) Oxim des p-Brombenzophenon entspricht. Beide wurden samt ihren Spaltungsprodukten bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das β-Oxim erhalten.

Verhalten des β-Benzolesters gegen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

Der in Benzol gelöste Ester wurde unter genau denselben Bedingungen wie der α-Benzolester mit obigen Reagentien behandelt. Der Ester wurde nach dieser Operation ohne Veränderung wiedergewonnen und lieferte beim Verseifen mit Natriumäthylat wieder das niederschmelzende Oxim.

B. Die stereoisomeren Oxime des Methoxybenzophenons.

I. Darstellung des Methoxybenzophenons.

Zuerst wurde versucht, das Keton auf die analoge Weise wie das p-Brombenzophenon, also durch Einwirkung von Anisoylchlorid auf Benzol zu erhalten. Das Anisoylchlorid wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anissäure und Rektifikation im Vacuum erhalten. Unter Zuhülfenahme von Aluminiumchlorid wurde die Kondensation des Anisoylchlorids mit Benzol in Schwefelkohlenstofflösung versucht; sowohl durch längeres Digerieren des Gemisches, als auch durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade. Jedesmal war die Ausbeute gering. Es entstanden zähflüssige Körper, aus denen nur wenig Keton abgeschieden werden konnte.

Deshalb wurde die Darstellung nach den Angaben von Gattermann[1]) versucht durch Kondensation von Anisol mit Benzoylchlorid mittels Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Hierbei resultierte ebenfalls eine weiche, fast knetbare Masse, aus der sich folgendermassen leicht das reine Keton gewinnen liess: Die Masse

1) Berliner Berichte XXIII. S. 120.

wurde in heissem Alkohol gelöst und die heisse Lösung auf einem Saugfilter schnell abfiltriert, hierbei setzten sich auf dem Filter alle öligen Beimengungen und färbende Substanzen ab, während aus dem hellgelben Filtrate das reine weisse Keton sich beim Erhalten ausschied. Das Methoxybenzophenon besitzt den Schmelzpunkt 61°.

II. Darstellung der beiden stereoisomeren Oxime.

1. Das hochschmelzende (α)-Oxim.

Es wurde versucht, dieses Oxim durch Zusammenbringen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit einer Lösung von p-Methoxybenzophenons in 90% Alkohol zu erhalten. Allein, sowohl bei mehrtägigem Stehen als auch bei längerer Erwärmung auf dem Wasserbade, konnte nur sehr wenig α-Oxim erhalten werden. Das Keton blieb zum grössten Teil unverändert. Schäfer[1]) giebt an, dass nach obigem Verfahren das hochschmelzende Oxim nach sechzigstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisiert. Ich habe nach den obigen Resultaten diese Angaben nicht bestätigt gefunden. Deshalb wurde die Darstellung der Oxime des p-Methoxybenzophenons unter Zuhülfenahme von 9 Molekülen Kaliumhydroxyd auf 1 Molekül Keton und 3 Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat versucht. Nach drei- bis vierstündigem Stehen wurde von dem ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und die gelbliche Lösung der Oxime mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Bei der Neutralisation mit verdünnter Salzsäure fiel hierbei nicht das hochschmelzende Oxim, wie bei dem p-Brombenzophenonoxim sondern ein Gemisch der beiden stereoisomeren Oxime aus. Aus der

1) Annalen der Chemie 264. S. 177.

von den Oximen abfiltrierten Flüssigkeit konnte nach Abdunsten des Alkohols noch etwas Oxim gewonnen werden. Das Gemisch der beiden Oxime wurde sodann durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol mittels successiven Wasserzusatzes getrennt, wobei die ersten Fraktionen stets hochschmelzendes, die letzten dagegen niederschmelzendes Oxim lieferten. Das hochschmelzende Oxim besitzt den Schmelzpunkt 138°—140°, das niederschmelzende den von 114°—115°.

Nach Hantzsch[1]) bildet hier das hochschmelzende ausnahmsweise die labile Form, das niederschmelzende besitzt dagegen die stabile Modifikation.

Beiden Oximen kommt die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \diagup OCH_3 \\ C_6H_5 \diagdown \end{matrix} > C{=}NOH$$

Die stereochemische Formel für das α-(labile) Oxim ist

$$= C_6H_4 \cdot \underset{\underset{HO \cdot N}{\|}}{\overset{OCH_3}{C}} - C_6H_5$$

für das β-(stabile) Oxim

$$= C_6H_4 - \underset{\underset{NOH.}{\|}}{\overset{OCH_3}{C}} - C_6H_5$$

Verhalten des α-Oxims gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Zunächst wurde das α-Oxim mit Schwefelsäure in der Kälte behandelt und zwar während 3 Tage. Auf Eis ausgegossen schied sich ein weisser Körper aus, der

1) Berliner Berichte XXIV. S. 53.

durch wiederholtes Umkrystallisieren in viel hoch- und wenig niederschmelzendes Oxim zerlegt werden konnte.

Sodann wurde das α- (labile) Oxim mit Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die erkaltete braune Flüssigkeit auf Eis ausgegossen, und die ganze Lösung mit Natriumbikarbonat neutralisiert. Eingedampft krystallisierte zuerst Natriumsulfat aus, darauf wieder die Flüssigkeit schwach angesäuert. Es krystallisierte sodann mit dem Natriumsulfat ein organischer Körper aus, der sich als solcher durch Verkohlen auf dem Platinblech zu erkennen gab. Der Körper wurde durch vorsichtiges Umkrystallisieren gereinigt und in schönen weissen Schüppchen erhalten. Er verkohlte ohne zu schmelzen und liess sich aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von überschüssigem Alkohol ausfällen. Der Körper war ausserdem schwefelhaltig und enthielt 10,3% Schwefel. Mit Salzsäure gespalten, fiel aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Baryumchlorid schwefelsaurer Baryt aus. Es lag also eine Sulfonsäure vor, der berechnete Gehalt an Schwefel betrug 10,4%, auf den Eintritt der Sulfogruppe in das Oxim berechnet. Mit Natriumäthylat zwei Stunden lang im Silberdruckrohr auf 160° erhitzt, wurde die alkalische Flüssigkeit angesäuert und darauf mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein krystallinischer Rückstand, der aus heissem Wasser sich umkrystallisieren liess. Derselbe bestand aus Benzoësäure, wie sein Schmelzpunkt (121°) und seine leichte Sublimierbarkeit bewies.

Die salzsaure Lösung enthielt Schwefelsäure, wie durch zugesetztes Baryumchlorid sich erkennen liess. Die Sulfogruppe war also durch Natriumäthylat abgespalten worden. Die salzsaure Lösung wurde sodann diazotiert und alkalisch gemacht. Bei Zusatz von alka-

lischer β-Naphtollösung entstand eine schöne, dunkelrote Färbung der Flüssigkeit. Der aus der Flüssigkeit mittels Kochsalz isolierte Farbstoff enthielt keinen Schwefel. Es lag also bei Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Oxim eine Sulfaminsäure vor, indem der Sulfonrest wahrscheinlich in die Amidgruppe eingetreten war. Der Sulfonrest kann aus dieser Verbindung sehr leicht abgespalten werden.

Die Formel für diese Sulfoninsäure würde folgende sein:

$$C_6H_4(OCH_3)—N<^{COC_6H_5}_{SO_3H,}$$

sodass also hier eine benzoylierte Sulfanisidinsäure entstanden wäre.

Behandeln des α-Oxims mit Jod.

1. Das in Chloroform gelöste α-(labile) Oxim wurde bei Zimmertemperatur der Einwirkung von Jod in derselben Menge wie bei den früher behandelten Oximen während 24 Stunden überlassen. Nach dem Entfernen des Jodes mittels Natriumbisulfits und Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein in Kalilauge lösliches Oxim zurück, das zwischen 105° und 111° schmolz und durch fraktionierte Krystallisation in wenig hoch- und viel niederschmelzendes Oxim zerlegt wurde. Es hatte also durch Jod in der Kälte eine teilweise Umlagerung der labilen Form in die stabile stattgefunden.

2. Das in Benzol gelöste Oxim wurde 2 Stunden lang auf dem Wasserbade mit derselben Menge Jod, wie oben angegeben, erhitzt. Als Endprodukt resultierte ein Oxim, das in Kalilauge löslich war, vom Schmelzpunkt 102°—117°. Dieses Oxim konnte wiederum durch fraktionierte Krystallisation in die zwei isomeren Oxime

und zwar von beiden in gleich grossen Mengen zerlegt werden.

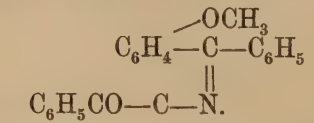
Behandeln des α-Oxims mit Salzsäure.

Die Behandlung mit Salzsäuregas des α-Oxims in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur wurde schon von Hantsch[1]) ausgeführt, und erhielt derselbe das Chlorhydrat des α-Oxims vom Schmelzp. 123°—124°, das reines Oxim wieder regenerierte.

Es wurde deshalb die Behandlung durch Einleiten von Salzsäure in die siedende Benzollösung des Oxims versucht. Das sich beim Erhalten ausscheidende Chlorhydrat schmolz zwischen 95° und 97°. Mit Natriumkarbonatlösung 20 Minuten geschüttelt, wurde ein Körper erhalten, der zwischen 115°—137° schmolz und durch fraktionierte Krystallisation in hoch- und niederschmelzendes Oxim zerlegt werden konnte.

Darstellung des Benzolesters des α-Oxim.

Bei der Bereitung dieses Esters wurde analog der Benzoylester der p-Brombenzophenonoxime verfahren. Der erhaltene Ester des α-Oxims wurde wiederholt aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt 105°—106° konstant blieb. Die Krystallform des Esters sind schöne weisse irisierende Plättchen.



Die Stickstoffbestimmung ergab aus 0,20225 angewandte Substanz 7,9 cm Stickstoffgas bei 15° C. und

1) Berliner Berichte XXIV. S. 53.

745 mm Barometerstand, was einen Gehalt von 4,40% N entspricht. Berechnet = 4,23% N.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde, da sich in Benzol nach der Gefriermethode bei mehrmaligen Versuchen weit differierende Resultate gefunden wurden, in Äther nach der Siedemethode vorgenommen.

			Molekulargewicht	
Substanz	Äther	Temp.-Erhöh.	gef.	berech.
0,10225	12	0,053	339	331
0,18725	12	0,995	344	—
0,2740	12	0,145	333	—

Verhalten des α-Benzoylesters gegen Salzsäure.

Die Lösung des Esters in Benzol wurde mit trockenem Salzsäuregas übersättigt. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde ein Ester vom Schmelzpunkt 99°—100° erhalten, der verseift ein Gemisch von Oximen (in Kalilauge klar löslich) lieferte, das bei 110° schmolz und viel niederschmelzendes (stabiles) Oxim neben wenig hochschmelzenden (labilen) enthielt.

Verhalten des α-Benzoylesters gegen Natriumäthylat.

Natriumäthylat regenerierte nach zweistündigem Stehen mit dem Ester in Alkohol gelöst, das α-Oxim in völlig reinem Zustande.

Behandeln des Esters mit alkoholischem Ammoniak.

Der Ester wurde im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Ammoniak zwei Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel ein Gemisch von Oximen vom Schmelzpunkt 105°—106° aus, aus dem wenig hochschmelzendes und viel niederschmelzendes Oxim gewonnen wurde.

Es findet also bei dieser Behandlung ein analoger Vorgang statt, wie bei dem labilen Oxim des p-Brombenzophenons.

Verhalten des α-Oxims gegen alkoholischen Ammoniak.

Diese Operation im geschlossenen Rohr bei 100° während zwei Stunden durchgeführt, ergab ein in Kalilauge klar lösliches Oxim, das bei 114°—116° schmolz und mit dem β-Oxim des p-Methoxybenzophenons durch Zusammenschmelzen, wobei der obige Schmelzpunkt stetig blieb, als solches identifiziert wurde. Hier hatte also eine völlige Umlagerung in die stabile Modifikation stattgefunden.

Behandeln des α-Oxims mit Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstofl.

Das α-Oxim wurde in 50% Alkohol gelöst und während zwanzig Minuten Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen Schwefel und nach dem Extrahieren der Lösung mit Äther blieb nach dem Verdunsten des Äthers ein Körper zurück, der bei 133° vollständig schmolz. Durch fraktionierte Krystallisation wurde viel hochschmelzendes Oxim neben wenig niederschmelzendem erhalten, mithin waren nur sehr geringe Mengen umgelagert worden.

Behandeln des α-Benzoylesters mit Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

Der Benzoylester analog wie bei den Estern das p-Brombenzophenon der Einwirkung obiger Agentien ausgesetzt, erlitt keine Veränderung und lieferte mit Natriumäthylat verseift wieder das ursprüngliche α- (labile) Oxim.

Verhalten des β-Oxims gegen konzentrierte Schwefelsäure.

1. In der Kälte:

Das Oxim wurde mit konzentrierter Schwefelsäure 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und sodann auf Eis ausgegossen. Die weisse Ausscheidung, aus Alkohol krystallisiert, bestand, wie sich durch den Schmelzpunkt ergab, aus reinem unverändertem β-Oxim.

2. In der Wärme:

Mit konzentrierter Schwefelsäure wurde das β-Oxim sodann auf dem Wasserbade während zwei Stunden erwärmt und nach dem Erkalten die braune Flüssigkeit auf Eis ausgegossen, wobei sich ein weisser Körper ausschied, nach dem Abfiltrieren wurde er aus Alkohol umkrystallisiert (in Äther und Benzol war er unlöslich) und besass den Schmelzpunkt 225°, der auch bei mehrfachem Umkrystallisieren derselbe blieb. Feine Schüppchen, die sowohl schwefel- als auch stickstoffhaltig waren. Mit Salzsäure 2 Stunden auf 150° erhitzt, wurde aus der Verbindung Schwefelsäure abgespalten, die durch Baryumchlorid nachgewiesen wurde. Es lag also allem Anscheine nach auch hier eine Sulfonsäure vor. Die quantitative Schwefelbestimmung ergab bei 0,1130 angewandte Substanz 0,074 Barymsulfat, was einem Gehalt der Substanz an Schwefel von 10,1% entspricht.

$$C_6H_6\begin{<}\begin{matrix}OCH_3\\NH—COC_6H_5\\SO_3H\end{matrix}$$

Berechnet, würde derselbe 10,4% betragen. Um die Konstitution zu ermitteln, wurde versucht, obige Verbindung synthetisch zu erhalten.

Zunächst wurde Anisidinmonosulfonsäure dargestellt durch Erwärmen von salzsaurem Anisidin mit rauchender

Schwefelsäure. Die Anisidinsulfonsäure krystallisiert in schönen Nadeln aus heissem Wasser, schmilzt nicht und zersetzt sich an der Luft sehr leicht unter Rotfärbung. Diese Sulfonsäure, die die Formel

$$C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}$$

besitzt, wurde behufs Benzoylierung längere Zeit (3 Tage) auf dem Wasserbade mit der molekularen Menge Benzoylchlorid erwärmt. Ein Eintritt der Benzoylgruppe hatte nach dieser Zeit nicht stattgefunden, da der Charakter der Säure derselbe geblieben war und auch der Gehalt an Schwefel mit der Anisidinmonosulfonsäure völlig übereinstimmte. Ebenso konnte bei längerem Ermen mit Benzol keine Benzoylgruppe mittels Benzoylchlorid eingeführt werden.

Die aus dem β-Oxim mit Schwefelsäure enthaltene Säure wurde sodann mit Natriumäthylat im Silberrohr 2 Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und sodann der Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbade unterwerfen. Der ganze Körper sublimierte in feinen Nadeln, die bei 120° schmolzen und als Benzoesäure idendifiziert wurden.

Die salzsaure Lösung wurde mittels Natriumnitrat diazotiert und nach Versetzen mit überschüssiger Natronlauge alkalische β-Naphtollösung zugesetzt. Es entstand hierbei eine schöne tiefrote Färbung der Flüssigkeit. Mittels Kochsalz konnte der Farbstoff isoliert werden. Dieser Farbstoff enthielt noch Schwefel. Es war also die Sulfongruppe in ihm erhalten geblieben.

Verhalten des β-Oxims gegen Jod.

1. In der Kälte:

Das β-Oxim wurde mit soviel Jod in Chloroform gelöst, sodass die Lösung schön rot war, 24 Stunden stehen gelassen bei gewöhnlicher Temperatur. Das reine β-Oxim wurde wieder erhalten.

2. In der Wärme:

Mit eben soviel Jod wie vorher längere Zeit in Benzollösung auf dem Wasserbade erwärmt, war ebenfalls keine Veränderung des Oxims zu konstatieren. Das β- (stabile) Oxim wurde rein wiedergewonnen.

Behandeln des β-Oxims mit Salzsäure.

Hantsch[1]) hat schon in der Kälte auf das β-Oxim Salzsäuregas einwirken lassen und hierdurch das Chlorhydrat des β-Oxims vom Schmelzpunkt 110° erhalten. Es wurde deshalb die Behandlung des β-Oxims mit Salzsäure in der Wärme bei 80° (in siedendem Benzol) vorgenommen. Das hierbei entstandene Chlorhydrat schmolz zwischen 95° und 99°.

Durch Schütteln mit Natriumkarbonat wurde aus dem Chlorhydrat ein Körper gewonnen, der bei 128°—129° schmolz und durch fraktionierte Krystallisation in hoch- und niederschmelzendes Oxim zerlegt werden konnte und zwar von beiden Isomeren gleichviel. Es wird hierbei fast genau dasselbe Resultat erzielt, wie beim Behandeln des α-Oxims mit Salzsäure bei derselben Temparatur.

Darstellung des Benzoylesters des β-Oxims.

Analog dem α-Benzoylester wurde dieselbe Verbindung des β-Oxims hergestellt. Dieselbe besass den

1) Berliner Berichte XXIV. S. 53.

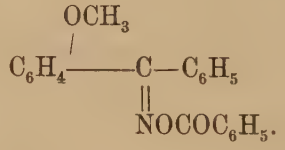
Schmelzpunkt 103° und dieselben krystallinischen Formen wie der α-Ester. Ebenso wie dieser ist auch der Ester des β-Oxims in Äther, Alkohol und verdünntem Alkohol löslich und wurde er zu seiner Reinigung wiederholt aus Äther-Petroläther umkrystallisiert.

An Stickstoff enthielt der Ester bei 755 mm Barometerstand und 15° C. in 0,20225 angewandte Substanz 7,1 ccm Stickstoffgas = 4,2%. Berechnet enthält er 4,23%.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde aus denselben Gründen wie bei der α-Verbindung in Äther ausgeführt.

			Molekulargewicht	
Substanz	Äther	Temp.-Erh.	gef.	berechn.
0,10225	12	0,053	339	331
0,18725	12	0,095	344	—
0,2740	12	0,145	333	—

Dem β-Ester kommt mithin dieselbe Strukturformel zu wie der α-Verbindung, dagegen folgende stereochemische Formel:



Behandeln des β-Benzoylesters mit Salzsäure.

Diese Behandlung des β-Esters wurde wie bei dem α-Ester durchgeführt. Es resultierte hierbei ein Ester vom Schmelzpunkt 88°—89°, der verseift ein Gemisch von Oximen mit dem Schmelzpunkt 105° lieferte. Das Gemisch bestand aus wenig α- (labilen) Oxim und viel β- (stabilen) Oxim.

Verhalten des Esters gegen Natriumäthylat.

Diese Verseifung wurde wie alle vorhergehenden durchgeführt und lieferte wiederum das niederschmelzende Oxim.

Verhalten des Esters gegen alkoholischen Ammoniak.

1. Bei 100° im geschlossenen Rohr mit alkoholischem Ammoniak während zwei Stunden behandelt, wurde beim Versuche aus dem Benzoylester ein Körper gewonnen, der bei 110° schmolz, bei einem zweiten ein solcher vom Schmelzpunkt 113°. Beide waren in Kalilauge völlig klar löslich. Eine völlige Umlagerung der stabilen Form in die labile, wie es bei dem stabilen Oxim des p-Brombenzophenon stattfand, war hier nicht erfolgt, vielmehr war nur eine geringe Menge des stabilen Oxims abgelagert worden.

2. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Behandlung des β-Esters während zwei Tage durchgeführt. Diesmal trat eine vollständige Verseifung ein. Das erhaltene Oxim war reines (stabiles) β-Oxim.

Behandeln des β-Oxims mit alkolischem Ammoniak.

Im geschlossenen Rohr mit alkoholischem Ammoniak 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, blieb das Oxim vollständig unverändert, was sowohl durch den Schmelzpunkt, als auch durch die klare Löslichkeit in Kalilauge konstatiert wurde.

Verhalten des β-Oxims gegen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

In die wässerig-alkoholische Lösung des β-Oxims wurde wie beim α-Oxim während 20 Minuten neben einander Schwefeloxyd und Schwefelwasserstoff einge-

leitet. Nach dem Entfernen des Schwefel blieb ein Oxim, das bei 105°—120° schmolz. Durch fraktionierte Krystallisation wurde sowohl α- (labiles) als auch β- (stabiles) Oxim gewonnen und zwar annähernd zu gleichen Teilen.

Behandeln des β-Benzoylesters mit Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

Der Benzoylester analog den vorhergehenden Versuchen mit obigen Agentien behandelt, besass nach der Behandlung den Schmelzpunkt 100°. Verseift wurde ein Körper von 135° erhalten, der ein Gemisch von viel hochschmelzenden (labilen) und sehr wenig niederschmelzendem Oxim darstellte.

Verhalten des Phenylsulfochlorids gegenüber den isomeren Oximen des p-Methoxybenzophenons.

I. Gegen das α- (labile) Oxim.

Das in Äther gelöste Oxim wurde nach Zusatz von Kalilauge so lange mit einer entsprechenden molekularen Menge Phenylsulfochlorid durchschüttelt, bis der Geruch nach letzterem völlig verschwunden war. Nach dem Trennen von der wässerigen Schicht blieb nach dem Verdunsten des Äthers ein Körper zurück, der aus einer Mischung Äther-Petroläther mit dem Schmelzpunkt 62° in weissen Nädelchen auskrystallisierte. Die nachfolgende Fraktion, die den Schmelzpunkt 58° besass, steigerte denselben beim Umkrystallisieren aus lauwarmen Alkohol auf 169°.

Der Schmelzpunkt des zuerst gewonnenen Körpers (62°) stieg bei längerem Liegen (circa 8 Stunden) an der Luft auf 129°, der auch nach 24 stündigem Liegen derselbe blieb. Das Produkt von 169°, in welchem kein Schwefel mehr nachweisbar, wurde zur näheren Unter-

suchung mit Salzsäure 2 Stunden lang im Schiessofen auf 150° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich ein starker Druck und brannte das ausströmende Gas mit grünlicher Flamme. Der Inhalt der Röhre mit Äther extrahiert, ergab keine Anissäure. Die Anissäure wird durch Salzsäure bei höherer Temperatur in Chlormethyl, das Gas, welches mit grünlicher Flamme brannte, Kohlensäure und Phenol gespalten. Es wurde hierauf die Substanz mit Natriumäthylat im Silberrohr 2 Stunden lang auf 160° erhitzt. Hierdurch wurde der Körper vom Schmelzpunkt 169° in Anissäure, die durch ihren Schmelzpunkt 184° und durch Zusammenschmelzen mit reiner Säure, wobei der Schmelzpunkt konstant blieb, erkannt wurde und in Anilin, das in der wässerigen Lösung nach Übersättigen mittels Salzsäure und nach dem Ausziehen durch Äther zur Entfernung der Anissäure, als salzsaures Anilin enthalten war, gespalten. Das Anilin wurde mittels der schon früher erwähnten Reaktionen als solches nachgewiesen.

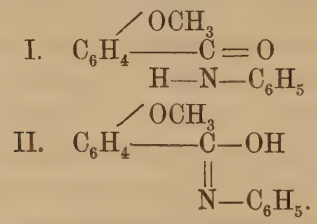
Der Körper vom Schmelzpunkt 62°, der wie der mit dem Schmelzpunkt 58°, Schwefel enthielt, und nach längerem Liegen den Schmelzpunkt 129° besass, wurde einigemal mit Wasser geschüttelt. Nach dem Trocknen auf Thon resultierte ein Produkt von 169°, das sich mit dem vorhererwähnten Körper mit demselben Schmelzpunkt identisch erwies. Das wässerige Filtrat wurde mit Baryumhydroxyd versetzt und sodann Kohlensäure eingeleitet, um überschässigen Baryt zu entfernen. Nach dem Kochen, um etwa vorhandenes lösliches doppelkohlensaures Baryum in unlöslichen kohlensauren Baryt überzuführen, wurde filtriert, und das Filtrat ziemlich weit eingedampft, worauf nach dem Erkalten feine Plättchen von benzolsulfosaurem Baryt sich ausschieden.

Beim Behandeln des α-Oxims mit Phenylsulfochlorid wird zunächst ein Sulfon gebildet, das aber sehr unbeständig ist und sich beim Liegen an der Luft umsetzt in freie Benzolsulfosäure, die durch Schütteln mit Wasser entfernt werden kann und in das Anilid der Anissäure, dem Anisoylanilid, das bei 169° schmilzt, durch Spaltung Anissäure und Anilin liefert und mit dem synthetisch dargestellten Anisoylanilid völlig identisch ist.

Synthetische Darstellung des Anisoylanilids.

Anilin und Annissäure wurden in molekularen Mengen sechs Stunden lang auf dem Ölbade auf 180° erhitzt und das ölige Produkt mehrmals mit Salzsäure durchschüttelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen. Die übrig bleibende, mehrmals mit Wasser gewaschene, schwarzblaue Masse wurde wiederholt mit Petroläther extrahiert, um den Farbstoff zu entfernen. Naah mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde sodann das reine Anisoylanilid erhalten, das bei 169° schmolz und mit dem durch Benzolsulfochlorid erhaltenen übereinstimmte.

Das Anilid der Anissäure hat folgende Formel:



oder

II. Gegen das β- (stabile) Oxim des p-Methoxybenzophenons.

Die Behandlung des β-Oxims mit Phenylsulfochlorid wurde genau so vollzogen wie bei dem α-Oxim. Es wurde hierbei ein weisser körniger Körper erhalten, der bald gelb und später schwarzbraun wurde. Diese Umwandlung vollzog sich schon nach einer halben Stunde.

Er wurde verschiedene Male aus Äther-Petroläther umkrystallisiert und besass den Schmelzpunkt 154°, der auch konstant blieb. Schwefel konnte keiner in dem Körper nachgewiesen werden.

Mit konzentrierter Salzsäure zwei Stunden lang im geschlossenen Rohre erhitzt, trat eine Spaltung ein. In dem Rohr waren nach dem Erkalten feine weisse Nädelchen sichtbar, die sich in Äther lösten. Der ätherische Auszug verdunstet, hinterliess eine krystallinische Masse, die zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbade sublimiert den Schmelzpunkt 120° besass und als Benzoësäure durch Zusammenschmelzen mit reiner Säure, wobei der Schmelzpunkt konstant blieb, erkannt wurde.

Beim Öffnen der Röhre war ein starker Druck vorhanden und das ausstömende Gas brannte mit grünlicher Flamme, was auf Chlormethyl schliessen liess.

Die salzsaure wässerig Lösung, aus der die Benzoësäure entfernt war, wurde mit Kalilange alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten p-Amidophenol, was einesteils durch die Chinonreaction, welches durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf das Amidophenol entsteht, anderseits durch die Indophenolreaktion, indem das p-Amidophenol bei Behandlung mit Dimethylanilin, doppeltchromsaurem Kalium und Salzsäure eine intensiv blaue Färbung annahm, erwiesen wurde. In salzsaurer Lösung erhielt es durch Chlorkalk eine violette Färbung, die bald in rosarot überging.

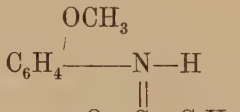
Nach diesen Reaktionen bestand die durch Behandeln des β-Oxims mit Phenylsulfochlorid erhaltene Verbindung aus Benzoylanisidid, also eine Verbindung von Benzoyësäure mit Anisidin. Anisidin konnte keins kon-

statiert werden, weil dieses durch Salzsäure in Amidophenol und Chlormethyl gespalten wird. Zum Vergleich wurde Benzoylanisidin synthetisch dargestellt.

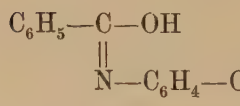
Synthetische Darstellung des Benzoylanisidin.

Gleiche molekulare Mengen Benzoylchlorid und Anisidin wurden in ätherischer Lösung längere Zeit geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid völlig verschwunden war.

Es resultierte ein schön weisses Präparat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 154° schmolz und durch Zusammenschmelzen mit der aus dem β-Oxim durch Phenylsulfochlorid erhaltenen Verbindung als mit dieser identisch erkannt wurde.



oder



C.

Bemerkungen zu den isomeren Oximen des p-Chlorbenzophenons, des p-Tolylphenylketons und des α-Naphtyl-Phenylketons.

1. Untersuchung der labilen Oxime resp. ihrer Benzoylester des p-Chlorbenzophenons und des p-Tolylphenylketons in Bezug auf ihr Verhalten gegenüber alkoholischem Ammoniak.

Die Untersuchung obiger Verbindunge wurde vorgenommen, weil die bei einer früheren Bearbeitung dieser

Oxime erhaltenen Resultate (ihr Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak betreffend) mit denen bei den Oximen des p-Brombenzophenons und p-Methoxybenzophenon erhaltenen etwas sehr weit differierten.

Das mit alkoholischem Ammoniak in der schon öfter beschriebenen Weise behandelte labile Oxim des p-Chlorbenzophenons wird durch dieses Agens teilweise in das hochschmelzende (stabile) Oxim umgelagert.

Ähnlich verhält sich der Benzoylester des eben erwähnten labilen Oxims, der ebenfalls bei gleicher Behandlung etwas hochschmelzendes Oxim liefert.

Eine gleiche Veränderung wurde bei der Behandlung des labilen Tolylphenylketoxims resp. seiner Benzoylverbindung mit alkoholischem Ammoniak beobachtet. In einer früheren Abhandlung wird angegeben, dass die labilen Oxime der eben erwähnten Verbindungen resp. ihre Benzoylester bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak nicht verändert wurden, die Benzoylverbindungen wieder dieselben labilen Oxime lieferten, die stereochemische Form also erhalten bliebe.

2. Das labile Oxim des α-Naphthylphenylketons und das Verhalten des Phenylsulfons des stabilen α-Naphtylphenylketoxims alkoholischem Ammoniak gegenüber.

C. Lauterwein hatte durch vierwöchentliche Digestion eines Gemisches von α-Naphtylphenylketon, salzsaurem Hydroxylamin und Kalihydrat in wässerig-alkoholischer Lösung das labile Oxim des α-Naphtylphenylketons (Schmelzpunkt 115—117°) erhalten. Es wurde nun versucht, dasselbe behufs näherer Untersuchung nochmals zu erhalten, was jedoch nicht gelang, vielmehr wurde ein Körper vom Schmelzpunkt 141° erhalten, neben einem solchen von 125°—132°, die wahrscheinlich

beide ein Gemisch der stereoisomeren Oxime darstellten. Durch fraktionierte Krystallisation war keine Trennung möglich, vielmehr wurde schliesslich nur das hochschmelzende Oxim 154° erhalten, sodass die Annahme berechtigt ist, dass sich das labile Oxim bei längerem Stehen in die stabile Modifikation umlagert. Ein Körper vom Schmelzpunkte des labilen Oxims (115—118°) wurde zwar erhalten, indessen erzeugte Natronlauge in der konzentrierten alkoholischen Lösung dieses Körpers eine starke Trübung, was auf eine Beimengung von viel Keton schliessen liess.

Das Phenylsulfonderivat des stabilen α-Naphtylphenylketoxims (Schmelzpunkt 109°) wurde sodann vier Stunden im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde nach den Angaben von Lauterwein der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Der sich an den Wänden der Krystallschale in feinen Nadeln ausscheidende Körper besass den Schmelzpunkt 158° und war mit dem Naphtalid der Benzoësäure identisch. Aus der Mutterlauge wurde ferner noch ein Körper erhalten, der bei 175—176° schmolz. Während das erste Produkt, der Benznaphtalid nur in sehr geringer Menge vorhanden war, wurde der Körper vom Schmelzpunkt 175—176° in ziemlich grosser Menge gewonnen. Der letztere Körper wurde sodann mit Natronlauge gekocht und mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wurde abgedunstet und lieferte einen bei 110° schmelzenden Körper. Derselbe war schwefelfrei, jedoch stickstoffhaltig und entwickelte beim Schmelzen mit Natrium einen Geruch nach Naphtalin. Von weiteren Untersuchungen dieser Verbindung musste wegen Mangel an genügendem Material abgesehen werden.

Zusammenstellung.

A. Verhalten der beiden isomeren Oxime des p-Brombenzophenons den verschiedenen angewandten Reagentien gegenüber.

I.	II.
α- (stabiles) Oxim Schmelzpunkt 165°—166°.	β-Oxim (labil). Beginnt bei 107° zu sintern. Schmelzpunkt 110°—111°.
Daraus werden erhalten mit	
1. Schwefelsäure.	
Anilid der p-Brombenzoësäure Schmelzpunkt 210°.	Bromanilid der Benzoësäure Schmp. 202° und das Anilid der p-Brombenzoësäure.
2. Salzsäure.	
a) in der Kälte (15°).	
Chlorhydrat Schmp. 147-148° giebt reines α-Oxim.	Chlorhydrat Schmp. 141°, giebt wieder reines β-Oxim.
b) in der Wärme (80°).	
Chlorhydrat Schmp. 138-139° Gemisch von α- und β-Oxim.	Chlorhydrat Schmp. 125-126° Gemisch von α- und β-Oxim.
3. Jod.	
a) in der Kälte (15°).	
Keine Veränderung.	Teilweise Umlagerung in das hochschmelzende Oxim.
b) in der Wärme (80°).	
Anilid der p-Brombenzoësäure.	Teilweise Umlagerung in das hochschmelzende Oxim.
4. Alkoholisches Ammoniak (bei 100°).	
Unverändert neben geringer Aufspaltung in Keton und Hydroxylamin.	Teilweise Umlagerung in in das α-Oxim.
5. Benzoylchlorid.	
Benzoylester Schmp. 129° bis 130°.	Benzoylester Schmp. 113° bis 114°.

I.	II.
Diese liefern mit	
a) Salzsäure.	
Gemisch beider Ester 95-96° = Gemisch beider Oxime 140—141°.	Gemisch beider Ester 96-97° = Gemisch beider Oxime 139—140.
b) Natriumäthylat.	
Reines Oxim (Schmp. 165° bis 166°).	Reines Oxim (Schmp. 110° bis 111°).
c) Alkoholisches Ammoniak.	
α) in der Kälte (15°).	
Unverändertes α-Oxim.	Unvollständige Verseifung, sonst β-Oxim.
β) in der Wärme (100°).	
Reines niederschmelzendes Oxim.	Gemisch beider Oxime (Schmp. 145°).
d) Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.	
Unveränderten Ester.	Unveränderten Ester.

6. Benzolsulfochlorid.

Anilid der p-Brombenzoësäure.	Bildung des Sulfon Schmp. 79—80°.
	Dasselbe liefert:
	a) mit Natriumäthylat = β-Oxim;
	b) mit alkohol. Ammoniak = wenig α-, viel β-Oxim;
	c) mit Natriumkarbonat gekocht = Bildung der Anilide beider Oxime.

7. Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.

Gemisch beider Oxime Schmp. 142°.	Geringe Umlagerung in das α-Oxim.

B. Verhalten der stereoisomeren Oxime des p-Methoxybenzophenons gegenüber den verschiedenen angewandten Reagentien.

I.	II.
α-Oxim (labil) Schmp. 138—140°.	β-Oxim (stabil) Schmp. 115—116°.

Daraus werden erhalten mit:

1. Schwefelsäure.

a) in der Kälte (15°).

Geringe Umlagerung in das β-Oxim.	Keine Veränderung.

b) in der Wärme (100°).

Benzoylsulfanisidinsäure.	Benzoylanisidinsulfonsäure (225°).

2. Salzsäure.

a) in der Kälte (15°).

Chlorhydrat Schmp. 123-124°. = α- (labiles) Oxim.	Chlorhydrat Schmp. 110°. = β- (stabiles) Oxim.

b) in der Wärme (80).

Chlorhydrat Schmp. 95-97° = Gemenge beider Oxime.	Chlorhydrat Schmp. 95-99° = Gemenge beider Oxime.

3. Jod.

a) in der Kälte (15°).

Teilweise Umlagerung in das β-Oxim.	Keine Veränderung.

b) in der Wärme (80°).

Gemisch beider Oxime zu gleichen Teilen.	Keine Veränderung.

4. Alkoholisches Ammoniak.

Umlagerung in das β-Oxim.	Keine Veränderung.

5. Benzoylchlorid.

Bildung des Benzoylesters Schmp. 106°.	Bildung des Benzoylesters 103°.

I.	II.
Diese Ester liefern mit	
a) Natriumäthylat.	
reines α-Oxim.	reines β-Oxim.
b) Alkoholisches Ammoniak.	
α) in der Kälte (15°).	
reines α-Oxim.	reines β-Oxim.
β) in der Wärme (100°).	
Gemisch beider Oxime.	Gemisch beider Oxime.
c) Salzsäure.	
Ester vom Schmp. 99—100° = Gemisch beider Oxime.	Ester vom Schmp. 88—89° = Gemisch beider Oxime.
d) Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff.	
Keine Veränderung.	Ester Schmp. 100° = gröstenteils α-Oxim.

6. Benzolsulfochlorid.

Leicht zersetzliches Sulfon Schmp. 62°, bei längerem Liegen an der Luft — Anilid der Anissäure 169° und Benzolsulfonsäure.	Sulfon leicht zersetzlich in das Anisidid der Benzoësäure 154° und in Benzolsulfonsäure.

7. Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd.

Geringe Umlagerung in das β-Oxim.	Teilweise Umlagerung in das α-Oxim.

C.

Frühere Angaben über die labilen Oxime des p-Chlorbenzophenon und des p-Tolylphenylketons sind dahin berichtigt, dass sowohl die labilen Oxime und ihre Benzoylester durch alkoholisches Ammoniak Gemische beider Isomeren liefern. Das α-Naphtyl-phenylketoxim giebt nach Überführung in die Sulfonverbindung mit

alkoholischem Ammoniak nur eine geringe Menge Benznaphtalid, d. h. das Umlagerungsprodukt des nicht isolierbaren labilen Oxims.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Beckmann für die liebenswürdige Unterstützung während dieser Arbeit und das stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Vita.

Geboren zu Hagen i/W. am 17. Dezember 1870 besuchte ich die königl. Gymnasien zu Kreuznach und Bonn. Ostern 1887 erhielt ich das Zeugnis der Berechtigung zum einjährigen Dienst, worauf ich, um mich der Pharmazie zu widmen, eine dreijährige Lehrzeit absolvierte. Nach dreijähriger Konditionszeit bezog ich 1893 die Universität Bonn, worauf ich Herbst 1894 das pharmazeutische Staatsexamen ablegte. Sodann studierte ich noch ein Semester in Bonn Chemie und bezog Ostern 1895 die Universität Erlangen, der ich bis Herbst 1896 angehörte.